Über eine neue Bildungsweise von aliphatischen Diaminen und über einige Derivate des Propylen- und Trimethylendiamins.

Von

Hermann Keil.

Über eine neue Bildungsweise von aliphatischen Diaminen und über einige Derivate des Propylen- und Trimethylendiamins.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hermann Keil

aus Leopoldshall (Anhalt).

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Dem Andenken

meiner teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Dr. B. Kühn in Berlin in dessen Laboratorium während des Sommersemesters 1896 und Wintersemesters 1896-97 ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem genannten Herrn für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0059

Die vorliegende Arbeit handelt in ihrem ersten Teile von Versuchen, aliphatische Diamine, z. B. Äthylen-, Propylen-, Trimethylendiamin, nach neuen Methoden darzustellen. Im zweiten Teile wird die Einwirkung von Phosgen auf Äthylen- und Propylendiamin und namentlich von Thiophosgen auf Propylendiamin beschrieben. Dieser Teil ist also die Fortsetzung der Dissertationen von Jaffé [1] und Herzfeld [2], welche die bei der Reaktion zwischen Äthylendiamin und Thiophosgen entstehenden Verbindungen eingehend untersucht haben.

Eine Vorschrift zur Gewinnung aliphatischer Diamine aus den entsprechenden Dibromiden und alkoholischem Ammoniak rührt von A. W. von Hofmann her, doch sind die Ausbeuten hierbei zum Leidwesen aller Chemiker sehr gering, beim Propylendiamin z. B. höchstens 10 % der Theorie. Auch lässt sich letztere Base ohne einen grösseren Autoklaven in nennenswerten Mengen überhaupt nicht darstellen. Ich versuchte die Darstellung in gewöhnlichen Einschliessröhren aus Glas, hätte aber,

[1] Jaffé, Inaug.-Diss., Basel, 1894. — Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, 1663.

[2] Herzfeld, Inaug.-Diss., Basel, 1896.

um 20 g Propylendiamin zu erhalten, mehrere hundert Einschliessröhren erhitzen müssen. Verhältnismässig leichter und auch in besserer Ausbeute erhält man aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak das Trimethylendiamin nach der von E. Fischer und Koch [1] gegebenen Vorschrift, indem man Trimethylenbromid mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak in einer verschlossenen Stöpselflasche in der Kälte 3-4 Tage stehen lässt und das Diamin nach der loc. cit. angegebenen Methode isoliert. Ich möchte hierbei nicht unerwähnt lassen, dass Propylenbromid mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak nach meinen Beobachtungen in der Kälte fast gar nicht reagiert. In derselben Zeitdauer (3-4 Tage), in welcher sich Trimethylenbromid mit alkoholischem Ammoniak vollständig umsetzt, ist vom Propylenbromid fast nichts in Reaktion getreten.

Wegen dieses auffallenden Unterschiedes in der Reaktionsfähigkeit der genannten Dibromide wurden auch Versuche mit anderen dibromierten Kohlenwasserstoffen angestellt. Es hat sich dabei ergeben, wie ich auf Seite 28 eingehender darthun werde, dass die Stellung der Bromatome einen wesentlichen Einfluss auf den Gang der Reaktion ausübt.

Meine Versuche, neue Methoden für die Gewinnung der in Rede stehenden Diamine ausfindig zu machen, gründen sich erstens auf die bekannte Thatsache, dass Benzylamin [2] aus Benzylchlorid und

[1] Fischer und Koch, Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 1799.
[2] Ch. Rudolph, Ber. d. D. chem. Ges. XII, 1297.

Acetamid durch Verseifung des zunächst gebildeten Benzylacetamids mit alkoholischer Kalilauge in besserer Ausbeute erhalten wird, als bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Ammoniak.

Analog könnte Äthylendiamin auf folgende Weise gewonnen werden :

1.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + \begin{array}{l} HNHCOCH_3 \\ | \\ HNHCOCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2NHCOCH_3 \\ | \\ CH_2NHCOCH_3 \end{array} + 2\,HBr\ .$$

2.

$$\begin{array}{l} CH_2NHCOCH_3 \\ | \\ CH_2NHCOCH_3 \end{array} + \begin{array}{l} HOH \\ | \\ HOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + 2\,CH_3COOH.$$

Leider haben die Versuche diese Annahme nicht bestätigt [1].

[1] **Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetamid.** — Bei einer Temperatur von 100° wirkte reines Äthylenbromid auf geschmolzenes Acetamid bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck gar nicht ein. Deshalb erhitze ich 10 g Äthylenbromid und 11 g Acetamid auf 135° (dem Siedepunkt des Äthylenbromids) längere Zeit am Rückflusskühler. Schon nach 3 Stunden färbte sich der Kolbeninhalt dunkel. Nach 8-stündigem Kochen wurde derselbe in Salzsäure gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess als Rückstand nur Äthylenbromid.

Der salzsaure Teil wurde mit Natronlauge übersättigt und eine Stunde am Luftkühler gekocht, um das etwa entstandene Diacetyläthylendiamin zu verseifen. Hierbei entwickelte sich viel Ammoniak. Die alkoholische Flüssigkeit wurde jetzt fraktioniert. Das erwartete Äthylendiamin war jedoch nicht zu beobachten.

Ein zweiter Weg aber bot sich bei folgender Betrachtung:

Nitrierte Amine tauschen bekanntlich am Benzolkern haftende Ammoniakreste, wie

$$-NH_2, \quad NHCH_3, -N(CH_3)_2,$$

beim Erhitzen mit Alkalien gegen OH aus, wobei als

Bei 175-200° destillierte eine stark nach Tabak riechende Flüssigkeit über. Der Prozess war also nicht im gewünschten Sinne:

1. $$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} HNHCOCH_3 \\ | \\ HNHCOCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2NHCOCH_3 \\ | \\ CH_2NHCOCH_3 \end{matrix} + 2\,HBr,$$

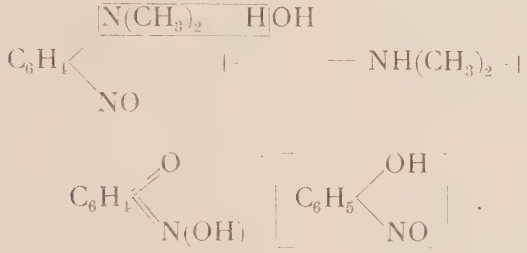
2. $$\begin{matrix} CH_2NHCOCH_3 \\ | \\ CH_2NHCOCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ | \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} + 2\,CH_3COOH,$$

verlaufen. Deshalb wurde an Stelle des Acetamids Benzamid genommen.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzamid — 7.5 g Äthylenbromid wurden mit 20 g Benzamid 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt schied, mit Wasser gekocht, Äthylenbromid aus, während das Benzamid vollständig in Lösung ging. Hierauf erhitzte ich bei einem neuen Versuch dieselben Mengen auf 200°. Der Rohrinhalt war eine dunkle, dickflüssige Masse, welche mit Wasser gekocht wurde. Es löste sich bis auf eine geringe Menge dunkles Öl alles auf. Dieses Öl war bei gewöhnlicher Temperatur eine unerquickliche, harzige Masse, die sich nur sehr wenig in heissem Alkohol löste und nicht durch andere Mittel zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Erwärmen zeigte das Harz einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl. Da in diesem Harz das gewünschte Dibenzoyläthylendiamin offenbar nicht vorlag, wurde die Verseifung erst gar nicht vorgenommen.

Die Reaktion war also unerwarteterweise weder mit Acetamid noch mit Benzamid im gehofften Sinne eingetreten.

Reaktionsprodukte einerseits nitrierte Phenole, anderseits Ammoniak resp. Amine auftreten. Hierher gehört z. B. die bekannte Spaltung des p-Nitrosodimethylanilins in Chinonmonoxim Nitrosophenol, und Dimethylamin [1]:



Soviel ich weiss, beruht hierauf sogar eine technische Darstellung von Dimethylamin.

Ferner verwandeln sich Nitranilin und Dinitranilin in ähnlicher Weise in Nitro- und Dinitrophenol unter Abgabe von Ammoniak.

Durch eine ähnliche Reaktion haben Noelting, Grandmougin und Michel [2] Stickstoffwasserstoffsäure gewonnen, indem sie o- und p-Nitrodiazobenzolimid mit alkoholischer Kalilauge verseiften nach der Gleichung:

[1] Baeyer und Caro, Ber. d. D. chem. Ges. VII, 809.

[2] Noelting, Grandmougin und Michel, Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 3328.

Daher hoffte ich, Diamine zu erhalten durch Einwirkung der Dibromide auf aromatische, nitrierte Amine und darauf folgende Verseifung mit alkoholischer Kalilauge :

1.

$$\begin{array}{l|l|l|l} CH_2 & Br & H & NHC_6H_4NO_2 \\ | & & + & \\ CH_2 & Br & H & NHC_6H_4NO_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2NHC_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2NHC_6H_4NO_2 \end{array} + 2HBr,$$

2.

$$\begin{array}{l|l|l|l} CH_2NH & C_6H_4NO_2 & HO & H \\ | & & + & \\ CH_2NH & C_6H_4NO_2 & HO & H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + 2C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \end{array}.$$

In der That hat die Erfahrung diese Annahme, wenigstens bei den paranitrierten Aminen, bestätigt.

Ich unterwarf folgende nitrierte Amine der Einwirkung auf Äthylen-, Propylen- und Trimethylenbromid :

1. Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$).
2. Paranitranilin.
3. Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$).
4. Orthonitranilin.
5. Dinitranilin.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Nitrotoluidin

$(CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5)$.

« *Dinitroditolyläthylendiamin* ».

$$\begin{matrix} CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3 \\ | \\ CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3 \end{matrix} .$$

3,7 g Äthylenbromid wurden mit 6 g Nitrotoluidin in einem geschlossenen Rohre 12 Stunden auf 145 bis 150° erhitzt. Bei höherem Erhitzen entstehen nur harzartige Produkte.

Das dunkel gefärbte Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Kochen mit viel Wasser vom unangegriffenen Nitrotoluidin befreit und der Rückstand, welcher in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Toluol und Xylol unlöslich war, aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert. Das hartnäckig anhaftende Nitrobenzol musste durch öfteres Digerieren mit heissem Alkohol entfernt werden.

Der so erhaltene, citronengelbe Körper war bei 300° noch nicht geschmolzen. Er ist so schwach basisch, dass er sich nicht in heisser, starker Salzsäure auflöst ; leicht aber wird er von concentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser gelbflockig niedergeschlagen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2 g, also circa 30 % der theoretischen.

Analyse:

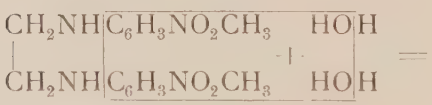
I. 0,2319 g Substanz lieferten
0,4973 g Kohlendioxyd und
0,1183 g Wasser.

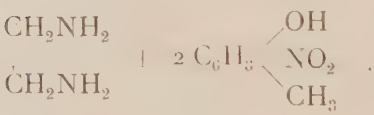
II. 0,1278 g Substanz gaben
18,7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
757,5 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4(NHC_6H_8NO_2CH_8)_2$:
C = 58,47	58,18 %
H = 5,69	5,45 %
N = 16,91	16,96 %.

Hydrolyse des Dinitroditolyläthylendiamins.

Gewinnung von Aethylendiamin,





8 g Dinitroditolyläthylendiamin wurden mit der zehnfachen Menge 25-prozentigem alkoholischen Kali 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt destilliert, bis nichts mehr überging. Das alkalisch reagierende Destillat wurde

einer nochmaligen Destillation unterworfen und dann mit Salzsäure eingedampft.

Die zurückgebliebene weisse Masse war salzsaures Äthylendiamin, wie sich leicht durch Überführung desselben in sein Pikrat vermittelst $^1/_{10}$ Normalnatriumpikratlösung erweisen liess. Dasselbe schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert bei 237° unter Schwärzung und Zersetzung. Genau so verhält sich das aus reinem Äthylendiamin gewonnene pikrinsaure Salz.

Die Ausbeute an salzsaurem Äthylendiamin betrug nur 0,1 g, also 5 % der theoretischen.

Einwirkung von Propylenbromid auf Nitrotoluidin

$(CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5)$.

« *Dinitroditoylpropylendiamin* »,

CH_3

$CH\ NHC_6H_3NO_2CH_3$

$CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3$.

4 g Propylenbromid wurden mit 6 g Nitrotoluidin 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Das schwarze Reaktionsprodukt wurde verschiedene Male mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten fielen schöne, dunkelbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 225-226° aus.

Die Ausbeute war weniger gut als bei der Einwirkung von Äthylenbromid.

Analyse:

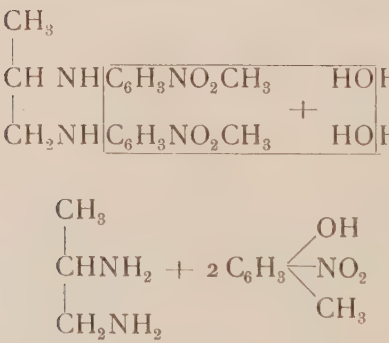
I. 0,1652 g Substanz lieferten
0,3609 g Kohlendioxyd und
0,0897 g Wasser.

II. 0,1052 g Substanz gaben
15,1 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
749 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$:
C = 59,56	59,30 %
H — 6,02	5,81 %
N = 16,16	16,28 %.

Hydrolyse des Dinitroditolylpropylendiamins.

Gewinnung von Propylendiamin,



Die Verseifung wurde genau in denselben Mengen-

verhältnissen ausgeführt, wie bei der entsprechenden Äthylenverbindung.

Das nach dem Eindampfen des basischen Destillates mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene salzsaure Propylendiamin wurde ebenfalls durch das Pikrat identificiert, welches bei 239° unter Schwärzung und Zersetzung schmilzt und ganz die Eigenschaften des von mir Seite 53 beschriebenen pikrinsauren Propylendiamins besitzt.

Die Ausbeute an salzsaurem Propylendiamin betrug circa 3 % der theoretischen.

In besserer Ausbeute liess sich nach dieser Methode das Trimethylendiamin gewinnen.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Nitrotoluidin

$(CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5)$.

« *Dinitroditolyltrimethylendiamin* »,

$$\begin{array}{l} CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3 \end{array} .$$

4 g Trimethylenbromid wurden mit 6 g Nitrotoluidin im geschlossenen Rohr 14 Stunden auf 145° erhitzt.

Nachdem das dunkel gefärbte Produkt mehrere Male mit Wasser ausgekocht war, wurde der pechartige Rückstand, welcher in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Toluol, Eisessig nahezu unlöslich war, aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das an den Krystallen haftende Nitrobenzol musste durch häufiges Auskochen mit Alkohol entfernt werden.

Der gelbe Körper zeigte den Schmelzpunkt 226°. Die Ausbeute betrug etwa 2 g.

Analyse:

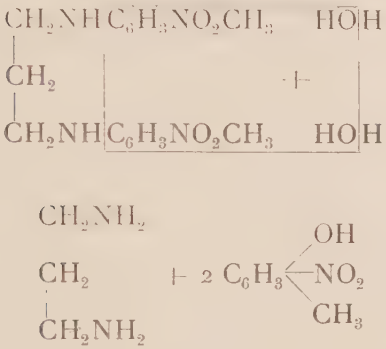
I. 0,1326 g Substanz lieferten
0,2879 g Kohlendioxyd und
0,0756 g Wasser.

II. 0,1388 g Substanz ergaben
19,6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und
755 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$:
C = 59,20	59,30 %
H = 6,41	5,81 %
N 16,22	16,28 %.

Hydrolyse des Dinitroditolyltrimethylendiamins.

Gewinnung von Trimethylendiamin.



8 g Dinitroditolyltrimethylendiamin wurden mit der zehnfachen Menge 25-prozentigem alkoholischen Kali 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Der anfänglich gelbe Kolbeninhalt färbte sich allmählich rot, zuletzt dunkelbraun und wurde aus dem Sandbade abdestilliert, bis nichts mehr überging. Nach nochmaliger Destillation wurde das Destillat mit Salzsäure eingedampft, und aus dem zurückgebliebenen Salz mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumpikratlösung das Pikrat hergestellt.

Letzteres schmolz nach vorheriger Schwärzung bei 248° unter Zersetzung; es war somit identisch mit dem Pikrat des Trimethylendiamins, welches ich Seite 68 genauer beschreiben werde.

Einwirkung von Aethylenbromid auf p-Nitranilin.

« *Di-p-nitrodiphenyläthylendiamin* »,

$$\begin{array}{l} CH_2NHC_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2NHC_6H_4NO_2 \end{array} .$$

Ich erhitzte 15 g Nitranilin mit 10 g Äthylenbromid im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 150°.

Der dunkelbraune, harzige Rohrinhalt löste sich sehr schwer in heissem Alkohol, sowie in Eisessig und wurde durch Kochen mit Tierkohle nicht entfärbt. Mehrere Male aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert, fiel er als krystallinischer, hellgelber Körper vom Schmelzpunkt 215° nieder. Die Ausbeute betrug etwa 2 $^1/_2$ g.

Analyse :

I. 0,1840 g Substanz lieferten
0,3772 g Kohlendioxyd und
0,0837 g Wasser.

II. 0,1167 g Substanz ergaben
18,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15,5° und 745 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_2H_4(NHC_6H_4NO_2)_2$:
C = 55,37	55,62 %
H = 5,05	4,64 %
N = 18,49	18,54 %.

Um aus dieser Verbindung durch Hydrolyse zum Äthylendiamin zu gelangen, wurde sie mit 25-prozentigem alkoholischen Kali 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann der Kolbeninhalt destilliert. Das Destillat lieferte nach dem Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure ein Salz, welches in das Pikrat verwandelt werden konnte. Nach dem Umkrystallisieren war die Menge desselben so gering geworden, dass eine sichere Schmelzpunktsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte.

Hierbei war also die Ausbeute an Diamin äusserst minimal.

Auch wenn die Hydrolyse mit gleichen Gewichtsmengen festem Kali und Alkohol im geschlossenen Rohr ausgeführt wird, erhält man keine günstigeren Resultate.

Einwirkung von Propylenbromid auf p-Nitranilin.

« *Di-p-nitrodiphenylpropylendiamin* ».

$$CH_3$$

$$\dot{C}H\ NHC_6H_4NO_2$$

$$CH_2NHC_6H_4NO_2 \quad .$$

10 g Propylenbromid wurden mit 13,6 g Nitranilin 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Erhitzt man höher (z. B. auf 200°), so tritt eine so heftige Reaktion ein, dass die Röhren ohne Ausnahme zerspringen.

Der dunkel gefärbte, harzige Rohrinhalt wurde mehrere Male mit Wasser ausgekocht und aus heissem Eisessig, welchem Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt wurde, unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

Der so erhaltene braune Körper schmilzt bei 187°.

Die Ausbeute betrug etwa 1 g, war also geringer als bei der entsprechenden Äthylenverbindung.

Analyse:

I. 0,2028 g Substanz lieferten
0,4230 g Kohlendioxyd und
0,0980 g Wasser.

II. 0,1590 g Substanz ergaben
23,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und
759,5 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NHC_6H_4NO_2)_2$:
C = 56,90	56,96 %
H = 5,36	5,06 %
N = 17,50	17,72 %.

Auch diese Verbindung liefert bei der Hydrolyse nur Spuren von Propylendiamin.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf p-Nitranilin.

« *Di-p-nitrodiphenyltrimethylendiamin* »,

$$CH_2NHC_6H_4NO_2$$
$$CH_2$$
$$CH_2NHC_6H_4NO_2 \quad .$$

7,3 g Trimethylenbromid wurden mit 10 g Nitranilin 20 Stunden auf 150° erhitzt.

Der braunschwarz gefärbte Rohrinhalt wurde zur Entfernung des unangegriffenen Nitranilins mit viel Wasser ausgekocht und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Der mikrokrystallinische, gelbe Körper war schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in heissem Anilin, sehr leicht in Pyridin löslich und schmolz bei 189°.

Die Ausbeute betrug 1,5 g.

Analyse :

I. 0,1631 g Substanz lieferten
0,3376 g Kohlendioxyd und
0,0769 g Wasser.

II. 0,1493 g Substanz ergaben
23,2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und
759,5 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHC_6H_4NO_2)_2$:
C = 56,45	56,96 %
H = 5,23	5,06 %
N = 17,63	17,72 %.

Die Hydrolyse dieser Verbindung liefert ebenso wie die der vorstehend beschriebenen Körper nur Spuren von Diamin.

Hieraus ergiebt sich also, dass p-Nitranilin sich noch weniger geeignet erweist zur Gewinnung der Diamine als das Nitrotoluidin

($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$).

Einwirkung von Aethylenbromid auf Nitrotoluidin

($CH_3 : NO_2 : NH_2$ 1 : 3 : 4).

« *Dinitroditolyl-1 : 3 : 4-äthylendiamin* ».

$$\begin{matrix} CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3 \\ | \\ CH_2NHC_6H_3NO_2CH_3 \end{matrix}$$

3,7 g Äthylenbromid wurden mit 6 g Nitrotoluidin im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 145° erhitzt. Die braune Masse wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unangegriffene Nitrotoluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der zurückgebliebene Körper krystallisierte aus Eisessig in schönen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 192°.

Analyse:

I. 0,1950 g Substanz lieferten
0,4179 g Kohlendioxyd und
0,1001 g Wasser.

II. 0,1749 g Substanz ergaben
26,1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und
745,5 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$:
C = 58,41	58,18 %
H 5,75	5,45 %
N = 17,10	16,96 %.

Die Ausbeute an diesem Körper war derartig gering, dass eine Verseifung nicht ausgeführt wurde.

Einwirkung von Aethylenbromid auf o-Nitranilin.

« *Di-o-nitrodiphenyläthylendiamin* »,

$$\begin{matrix} CH_2NHC_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

8 g Äthylenbromid wurden mit 12 g Nitranilin im Einschliessrohr 18 Stunden auf 145° erhitzt. Man thut gut, diese Temperatur nicht zu überschreiten, da sonst zuviel harzartige Masse gebildet wird. Bei niederer Temperatur (100° und 125°) hingegen tritt zu wenig Bromid in Reaktion.

Der dunkel gefärbte Rohrinhalt wurde zur Entfernung des unangegriffenen Nitranilins mehrere Male

mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand, aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, ergab einen orangegelben Körper vom Schmelzpunkt 185°.

Analyse:

I. 0,1309 g Substanz lieferten
0,2641 g Kohlendioxyd und
0,0567 g Wasser.

II. 0,1063 g Substanz ergaben
16,2 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und
763,5 mm Barometerstand.

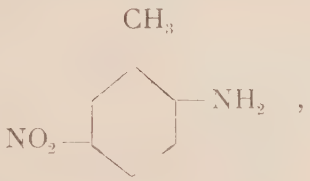
Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4(NHC_6H_4NO_2)_2$:
C = 55,03	55,62 %
H = 4,81	4,64 %
N = 18,15	18,54 %.

Auch an dieser Verbindung war die Ausbeute nur sehr gering, so dass von einer Hydrolyse Abstand genommen werden musste.

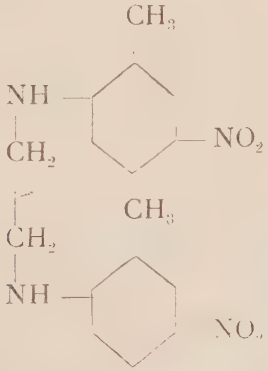
Auf Dinitranilin Äthylenbromid einwirken zu lassen, gelang bei einer Temperatur von 200° nicht. Bei 250° trat die Reaktion ein, jedoch mit so grosser Heftigkeit, dass die Röhren selbst bei kleinen Mengen infolge zu hohen Druckes zerspringen.

Stellt man nun die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so sieht man, dass die neue Methode der Bereitung von Diaminen sich relativ am besten

ausführen lässt bei den Alkylenverbindungen des Nitrotoluidins von der Formel



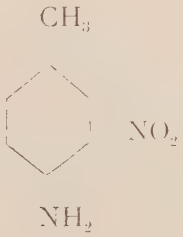
dass also der Körper



die relativ beste Ausbeute an Diamin bei der Hydrolyse liefert.

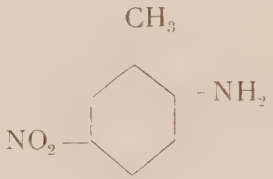
Demnächst folgen die Alkylenverbindungen des p-Nitranilins.

Die Alkylenverbindungen des Nitrotoluidins von der Formel



und des o-Nitranilins wurden in so geringer Menge erhalten, dass ihre Hydrolyse nicht versucht werden konnte.

Wir sehen also, dass Amine mit einer zur NH_2-gruppe in Parastellung befindlichen NO_2-gruppe sich allein brauchbar erweisen, und dass von den beiden in Anwendung gekommenen Verbindungen dieser Art das Nitrotoluidin



dem Paranitranilin vorzuziehen ist.

Vergleicht man aber die neue Methode der Diamingewinnung mit der alten von A. W. v. Hofmann, so muss zugegeben werden, dass die alte Methode in Bezug auf Material und Zeit immer noch die bessere ist.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Dibromide:

Aethylen-, Propylen-, Trimethylen-, Pseudobutylen- und Isobutylenbromid.

Wie ich schon Seite 8 bemerkt habe, reagieren die genannten Dibromide ganz verschieden gegen alkoholisches Ammoniak. Zur näheren Untersuchung

dieser Erscheinung setzte ich zum Vergleich nebeneinander in gut schliessenden Glasstöpselflaschen je

20 g Äthylenbromid, CH_2Br
CH_2Br ,

20 g Propylenbromid, CH_3
$CHBr$
CH_2Br ,

20 g Trimethylenbromid, CH_2Br
CH_2
CH_2Br ,

20 g Pseudobutylenbromid, CH_3
$CHBr$
$CHBr$
CH_3 ,

20 g Isobutylenbromid, CH_3 CH_3
CBr
CH_2Br,

mit dem Fünffachen der berechneten Menge bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks an und liess dieselben bei mittlerer Temperatur 4 Wochen hindurch stehen.

Schon nach 3 Tagen war beim Trimethylen-

bromid eine Trübung eingetreten, die sich später als fester, weisser Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Salz an den Glaswänden absetzte, während bei den anderen Dibromiden äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen war.

Der Unterschied in den Ausbeuten an bromwasserstoffsaurem Rohsalz war ein ganz bedeutender.

So lieferten :

20 g Äthylenbromid mit 144 g alkoh. Ammoniak an bromwasserstoffsaurem Rohsalz circa 26 g,

20 g Propylenbromid mit 132 g alkoh. Ammoniak an bromwasserstoffsaurem Rohsalz circa 3 g,

20 g Trimethylenbromid mit 132 g alkoholischem Ammoniak an bromwasserstoffsaurem Rohsalz circa 26 g,

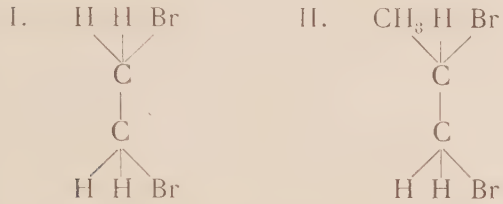
20 g Pseudobutylenbromid mit 128 g alkoholischem Ammoniak an bromwasserstoffsaurem Rohsalz circa 3 g,

20 g Isobutylenbromid mit 128 g alkoh. Ammoniak an bromwasserstoffsaurem Rohsalz circa 4 g.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass Dibromide mit benachbarten Bromatomen meist schlecht, mit entfernt stehenden Bromatomen dagegen gut mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte reagieren.

Eine Ausnahme macht das Äthylenbromid. Der grosse Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Äthylenbromids und des Propylenbromids mag in der räumlichen Stellung der Bromatome und in der hindernden Anwesenheit der Methylgruppe im Propylenbromid zu suchen sein.

Wenn man sich die Formeln der beiden Dibromide, wie folgt, vergegenwärtigt,

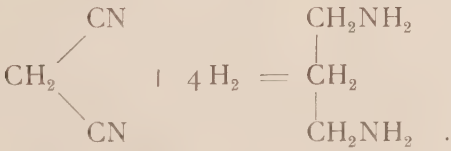


so sieht man, dass die eintretende Amidogruppe in I nur H-atome, in II jedoch die räumlich grössere Methylgruppe neben sich hat.

Darstellung von Trimethylendiamin aus Malonitril.

Ladenburg [1] erhielt durch Reduktion der Nitrile der Bernsteinsäure und der Glutarsäure Tetra- resp. Pentamethylendiamin.

Dieselbe Reaktion lässt sich auch auf das Nitril der Malonsäure nach folgender Gleichung anwenden :



Die Ausbeute an Trimethylendiamin ist hierbei

[1] Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. XVI, 1151 und Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 2957.

aber nur halb so gross wie die nach der Ammoniakmethode.

Ich verfuhr folgendermassen :

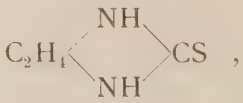
In einem grossen Kolben wurden 10 g Malonitril in 200 g absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Zur heissen Lösung wurden dann möglichst schnell 30 g Natriumstückchen gegeben und der Kolbeninhalt nach äusserst heftiger Reaktion erkalten gelassen.

Nach Versetzen mit Wasser wurde die ganze Flüssigkeit abdestilliert, das Destillat mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, und aus dem salzsauren Salz in bekannter Weise das Trimethylendiamin gewonnen.

Ich erhielt etwa 1 g Base oder 9,5 % der theoretisch möglichen Menge.

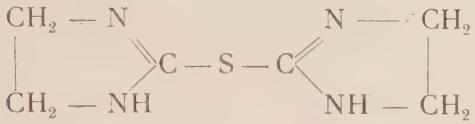
Einwirkung von Phosgen auf Aethylendiamin.

Über die Einwirkung von Phosgen auf Äthylendiamin findet sich in der Litteratur auffallenderweise keine Notiz. Diese Reaktion lud umsomehr zum näheren Studium ein, als festzustellen war, ob sie ähnlich verlaufen würde, wie diejenige zwischen Thiophosgen und Äthylendiamin, wobei ausser dem erwarteten Äthylenthioharnstoff,

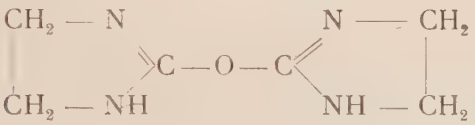


,

noch die von Jaffé [1] gefundene basische Verbindung $C_6H_{10}N_4S$ von der Strukturformel



entsteht. Der mit Phosgen zu erwartende Körper hätte die entsprechende Formel



haben sollen.

10 g wasserfreies Äthylendiamin wurden in 80 g trocknem Chloroform gelöst. Zu dieser sorgfältig gekühlten Lösung wurden unter tüchtigem Umschütteln 41 ccm 20-prozentige Phosgenlösung tropfenweise hinzugefügt.

Jeder Tropfen des Phosgens ruft unter Entwicklung weisser Dämpfe starkes Zischen hervor. Nach Zugabe von etwa 30 ccm Phosgenlösung lässt die Reaktion an Heftigkeit nach. Man bemerkt zunächst die Abscheidung eines weissen Salzes. Letzteres wurde abfiltriert und mit Chloroform nachgewaschen. Es war in absolutem Alkohol fast unlöslich, wurde aber leicht von Wasser aufgenommen und bestand, wie

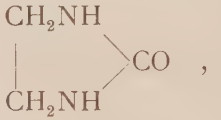
[1] Jaffé, Inaug.-Diss., Basel, 1894.

der Schmelzpunkt des hergestellten Pikrates bewies, nur aus salzsaurem Äthylendiamin.

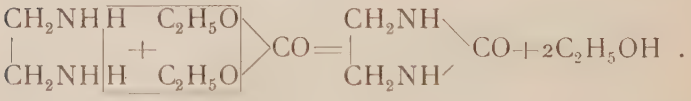
Die Chloroformlösung wurde zur Hälfte eingeengt und schied prachtvolle, farblose Säulen aus, die aus Chloroform umkrystallisiert wurden.

Die Ausbeute an diesen Krystallen war ausserordentlich gering [1].

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 131° und ist genau derselbe wie ihn E. Fischer und Koch [2] für das Äthylencarbamid,



angegeben haben. Diese Forscher erhielten die Verbindung durch Erhitzen aequimolekularer Mengen von Äthylendiamin und Äthylcarbonat im Rohr auf 180° nach der Gleichung :

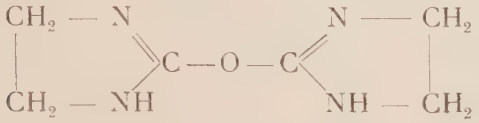


Ich möchte noch bemerken, dass bei Krystallisationsversuchen aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, Alkohol, Eisessig der Körper sich in schmierigem Zustande ausscheidet.

[1] Die Ausbeute beträgt noch nicht 0,1 g.

[2] Fischer und Koch, Ber. d. D. chem. Ges. XIX, Ref. 302, und Liebig's Annalen, **232**, 222-228.

Als Produkte der Einwirkung von Phosgen auf Äthylendiamin sind also nur salzsaures Äthylendiamin und geringe Mengen von Äthylencarbamid nachweisbar. Der gesuchte Körper (siehe Seite 33):



wurde nicht gefunden.

Einwirkung von Phosgen auf Propylendiamin.

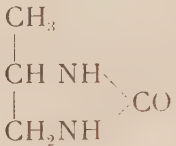
10 g Propylendiamin wurden mit 33,7 ccm 20-prozentiger Phosgenlösung in der beim Äthylendiamin beschriebenen Weise in Chloroformlösung zusammengebracht.

Die vom salzsauren Propylendiamin abfiltrierte Lösung schied nach dem Eindampfen lange Nadeln aus, die sich in Chloroform sowohl wie in Alkohol ausserordentlich leicht lösten, von Äther aber sehr schwer aufgenommen wurden.

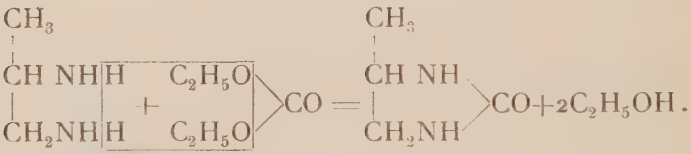
Umkrystallisieren lässt sich die Verbindung am besten aus der concentrierten Chloroformlösung durch Zusatz von absolutem Äther; nach kurzer Zeit scheiden sich prachtvolle, zu Büscheln vereinte Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkt 122° ab.

Die Ausbeute war leider so gering (circa 0,1 g),

dass eine Elementaranalyse nicht ausgeführt werden konnte. Dass aber das betreffende Carbamid :



vorlag, konnte erwiesen werden durch seine Darstellung aus Propylendiamin und Äthylcarbonat:



Hierbei erhält man eine Verbindung von demselben Schmelzpunkt und denselben Eigenschaften, wie beim vorstehenden Körper, in guter Ausbeute.

3 g Propylendiamin und 4,8 g Äthylcarbonat wurden 6 Stunden im Einschliessrohr auf 180° erhitzt.

Der Rohrinhalt, eine gelbe, homogene Flüssigkeit, wurde nach mehrstündigem Verweilen auf dem kochenden Wasserbade in den Exsiccator gebracht. Hier erstarrte er zu einer festen, weissen Masse, die aus Chloroform in der oben angegebenen Weise durch Zusatz von absolutem Äther mehrmals umkrystallisiert wurde.

Die schönen Nädelchen zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 122°.

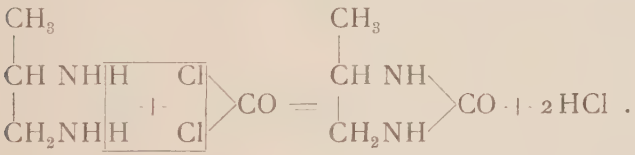
Analyse:

I. 0,1846 g Substanz lieferten
0,3293 g Kohlendioxyd und
0,1362 g Wasser.

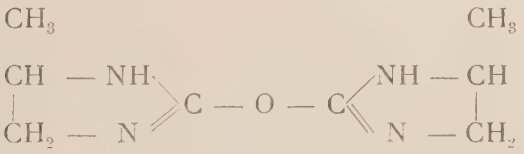
II. 0,1357 g Substanz ergaben
33,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und
762,5 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NH)_2CO$:
C = 48,64	48,00 %
H = 8,19	8,00 %
N 28,05	28,00 %.

Es ist demnach kein Zweifel, dass Phosgen auf Propylendiamin genau so reagiert wie auf Äthylendiamin, nach der Gleichung:



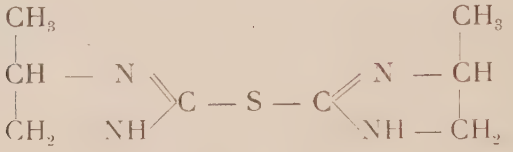
Auch hier war der gesuchte Körper



nicht entstanden.

Einwirkung von Thiophosgen auf Propylendiamin.

Die Reaktion von Thiophosgen auf Propylendiamin verläuft analog derjenigen beim Äthylendiamin, mit dem Unterschiede, dass das entstandene Glyoxalinsulfid,



wegen seiner Unfähigkeit zu krystallisieren nicht in reinem Zustande gewonnen, sondern nur als krystallisierbares Pikrat erhalten werden kann.

Man schichtet 10 g wasserfreies Propylendiamin über 200 g Chloroform und fügt unter Eiskühlung und tüchtigem Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 15 g Thiophosgen in 100 g Chloroform hinzu.

Während beim Äthylendiamin jeder Tropfen Thiophosgenlösung starkes Zischen und grosse Erwärmung hervorruft, ist beim Propylendiamin unter gleichen Verhältnissen weder von Zischen noch von wesentlicher Erwärmung etwas zu beobachten.

Es sei hierbei bemerkt, dass Thiophosgen auf wasserfreies Propylendiamin genau so einwirkt, wie auf das Hydrat der Base, $C_3H_6(NH_2)_2$, H_2O.

Bei geringerer Verdünnung und ohne Abkühlung ist die Reaktion zwar heftiger, die Resultate jedoch sind dieselben.

Nach dem Hinzufügen der ersten Hälfte des Thiophogens schied sich eine rötlich gelbe, schmierige Masse ab, die gegen Ende der Reaktion fester wurde.

Diese Substanz wurde abfiltriert, zunächst mit etwas Chloroform nachgewaschen und dann mit viel kaltem Alkohol behandelt. Hierbei ging etwas salzsaures Propylendiamin in Lösung, welches nach Verlauf von 24 Stunden sich in Form schöner, farbloser Nadeln abschied und durch das Pikrat vom Schmelzpunkt 239° identificiert wurde.

Im Rückstand hätte, — wäre die Reaktion wie beim Äthylendiamin verlaufen — die gesuchte schwefelhaltige Base als salzsaures Salz sich vorfinden müssen. Er enthielt aber, wie die Nitroprussidnatriumprobe ergab, nur Spuren von Schwefel und war auch nichts anderes als salzsaures Propylendiamin. Im festen Rückstande war somit die schwefelhaltige Base nicht zu finden, sie musste also, wenn sie sich überhaupt gebildet hatte, im Chloroformfiltrat zu suchen sein.

Letzteres hinterliess nach dem Verdunsten des Chloroforms ein rotes, dickes Öl, welches ich mit Salzsäure auf dem Wasserbade digerierte.

Die filtrierte salzsaure Lösung wurde, da weder durch Ammoniak noch durch Natronlauge die erwartete schwefelhaltige Base niederfiel, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Selbst nach längerem Verweilen der concentrierten Lösung im Vakuumexsiccator war dieselbe ohne jegliche Krystallabscheidung nur zähflüssig geworden.

Der Syrup löste sich in Wasser leicht auf.

Durch Natriumpikratlösung fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der aus Wasser umkrystallisiert werden konnte.

Beim wiederholten Umkrystallisieren zeigten sich deutlich 2 verschiedene Salze, das eine in orangegelben, warzenförmigen Krystallen, das andere in hellgelben Nadeln, welche leicht von ersteren Warzen mechanisch getrennt werden konnten. Die hellgelben Nadeln waren schwefelfrei und wurden durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit als das Pikrat des Propylendiamins erkannt.

Letztere waren stark schwefelhaltig. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 160° und 180°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Eisessig begannen die Krystalle bei 167° zu erweichen und waren bei 172°, ohne sich zu zersetzen, geschmolzen. Ein weiteres Umkrystallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht. Der Körper war demnach rein.

Analyse:

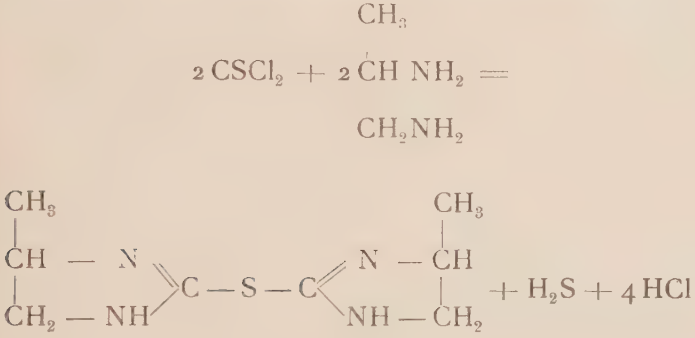
I. 0,1290 g Substanz lieferten
0,1897 g Kohlendioxyd und
0,0521 g Wasser.

II. 0,1289 g Substanz ergaben
0,075 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{14}N_4S[C_6H_2(OH)(NO_2)_3]$:
C = 40,10	39,34 %
H = 4,48	3,98 %
S = 7,98	7,49 %

Die Ausbeute an dem reinen Körper betrug circa 0,5 g.

Aus den Analysen dieses Pikrats und dem Befunde bei der analogen Reaktion mit dem Äthylendiamin geht hervor, dass sich bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Propylendiamin nach der Gleichung :



ein Dimethyldihydroglyoxalinsulfid gebildet hat. Dasselbe ist, wie viele Derivate des Propylendiamins, nicht krystallisationsfähig, infolgedessen auch nicht in reinem Zustande isolierbar.

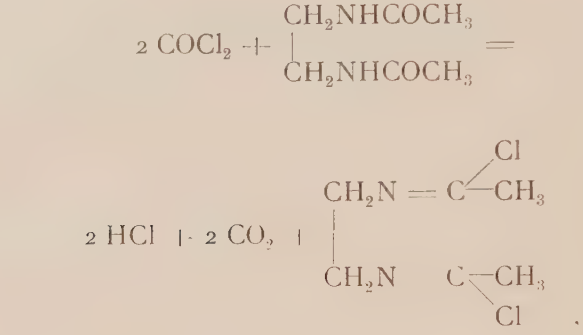
Ich unterlasse nicht zu bemerken, dass dieser Umstand beim Arbeiten sehr erschwerend wirkte.

Einwirkung von Phosgen auf Diacetyläthylendiamin.

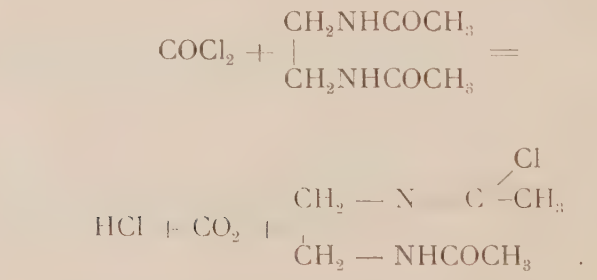
Es war mir interessant, die Einwirkung von Phosgen auf Diacetyläthylendiamin zu untersuchen :

In einigen Fällen bilden Acetylderivate primärer

Basen mit Phosgen Imidchloride [1]. Demnach konnte Phosgen folgendermassen auf Diacetyläthylendiamin einwirken :

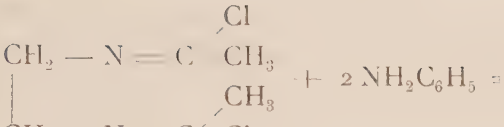


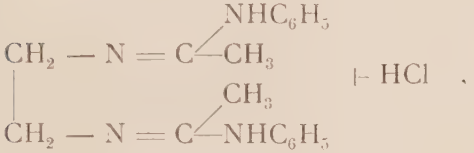
oder es konnte auch nur eine Acetylgruppe in Reaktion treten nach folgender Gleichung :



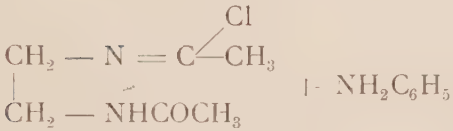
Die hierbei entstehenden Imidchloride könnten mit Aminen sich zu einer neuen Art von Amidinen umsetzen :

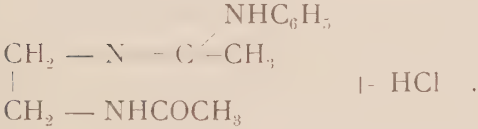
[1] Lubowski, Inaug.-Diss., Basel 1895. — Grünbaum, Inaug.-Diss., Basel 1897.





oder :





Das zur Reaktion notwendige Diacetyläthylendiamin stellte ich nach Hofmann's [1] Vorschrift aus Äthylendiamin und Essigsäureanhydrid dar. Ich bemerke aber, dass man bessere Ausbeuten erhält, wenn man das Reaktionsprodukt sogleich aus Aceton umkrystallisiert und nicht, wie Hofmann angiebt, durch Fällen mit Äther aus der alkoholischen Lösung reinigt. Man erhält dann prachtvolle Nadeln vom

[1] Hofmann, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2332.

Schmelzpunkt 170° (171° nach Hofmann). Dieselben sind schwer in Chloroform und Benzol löslich und unlöslich in Ligroïn, können jedoch nicht durch letzteres aus der Benzollösung gefällt werden.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1243 g Substanz ergaben
20,6 ccm Stickstoff bei 17° und
762,5 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4(NHCOCH_3)_2$:
N = 19,38	19,44 %.

Phosgen in Toluollösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf pulverisiertes, trocknes Diacetyläthylendiamin unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein; schneller geht die Reaktion bei Wasserbadtemperatur vor sich.

Ich erhitzte deshalb 2 g trocknes Diacetyläthylendiamin mit 15 ccm 20-prozentiger toluolischer Phosgenlösung 6 Stunden im Einschliessrohr auf 100°.

Den Röhren entströmte beim Öffnen viel Kohlendioxyd. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem dunkelroten, opalisierenden Öl, das sich unter der Toluollösung abgesetzt hatte.

Die Toluollösung hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand.

Das erwartete Imidchlorid musste also, wofern es überhaupt entstanden war, sich im roten Öl befinden.

Ich dampfte daher letzteres nach Zusatz von 1 g Anilin bei Wasserbadtemperatur zur Trockne ein. Den Rückstand löste ich in verdünnter Salzsäure und schüttelte die klare Lösung mit Äther aus. (Der Äther hatte Spuren eines Körpers aufgenommen, der gegen 100° schmolz und sich an der Luft violett färbte. Zur näheren Untersuchung war die Substanzmenge zu gering.)

Die salzsaure Lösung wurde nun mit Soda alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert. Der Äther hinterliess ein braunes Öl, welches sich als vorwiegend aus Anilin bestehend erwies.

Ein Amidin war nicht zu finden. Zur weiteren Charakterisierung des roten Öles, welches stark chlorhaltig und leicht in Wasser und Alkohol löslich war, wurde es auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei entwichen grosse Mengen Salzsäure und ausserdem ein stechend riechendes, an den Geruch des Acetylchlorids erinnerndes Gas. Das Öl verwandelte sich allmählich in einen festen Körper, welcher chlorhaltig und ausserordentlich hygroscopisch war, so dass er beim Entfernen aus dem Exsiccator sofort zerfloss. Bei diesen Eigenschaften war eine Umkrystallisation wie eine Schmelzpunktsbestimmung unmöglich. Am trocknesten erhielt man die Verbindung, wenn man sie auf Thon gestrichen längere Zeit im Vakuumexsiccator stehen liess. Alle diese Merkmale wiesen auf ein salzsaures Salz hin. Da dasselbe jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte, so verwandelte ich es vermittelst $^1/_{10}$ Normal-Natriumpikratlösung in ein pikrinsaures Salz.

Letzteres krystallisiert aus heissem Wasser in schönen, langen Nadeln, die bei 201° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, indem sie bei 190° bereits anfangen zusammenzufallen.

Analyse:

I. 0,1731 g Substanz lieferten
0,2462 g Kohlendioxyd und
0,0589 g Wasser.

II. 0,1396 g Substanz ergaben
26,9 ccm Stickstoff bei 17° und
758 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_5O_7$:
C = 38,78	38,34 %
H = 3,78	3,51 %
N = 22,38	22,36 %.

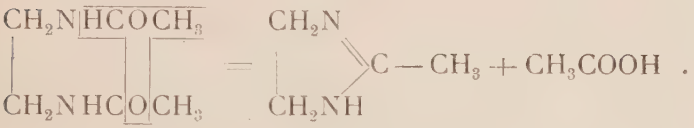
Die Analyse stimmt überein mit dem Prozentgehalt der Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_2\ N \\ | \\ CH_2NH \end{array} \!\!> C - CH_3 \,.\, C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \quad ,$$

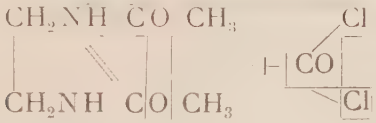
d. h. mit dem noch nicht bekannten Pikrat des Äthylenäthenyldiamins. Letztere Base ist bereits von Hofmann [1] dargestellt worden aus Diacetyläthylen-

[1] Hofmann, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2333.

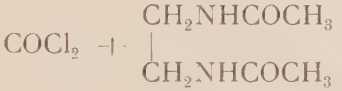
diamin durch Erhitzen desselben im Salzsäurestrom nach der Gleichung :

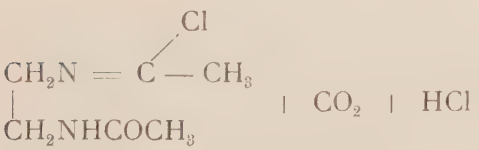


Phosgen scheint in folgender Weise auf Diacetyl-äthylendiamin eingewirkt zu haben :



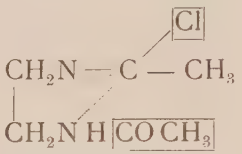
Zwar könnte man erwarten, dass die Einwirkung von Phosgen sich zunächst nach der oben (Seite 42) angegebenen Gleichung vollzogen habe :

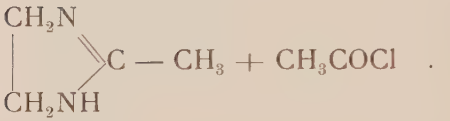




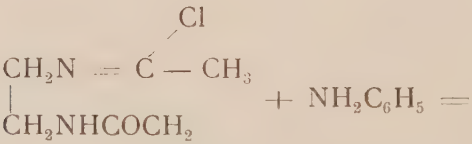
unter Bildung des Monoimidchlorids, und dass letz-

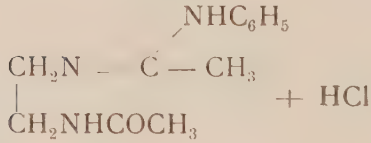
teres unter Abspaltung von Acetylchlorid sich in die Äthenylbase verwandelt habe :





In diesem Falle hätte ich aber bei der Einwirkung von Anilin auf das obige Reaktionsprodukt nach der Gleichung :

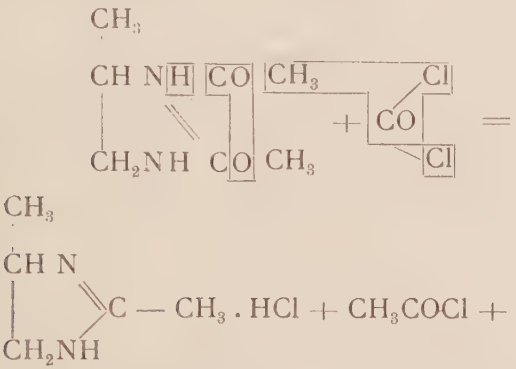




ein Amidin von vorstehender Formel erhalten müssen.

Da letzteres nicht entstanden war, so ist die Formulierung des Prozesses nach der Seite 47 angegebenen Gleichung wahrscheinlicher.

In analoger Weise, wie auf Diacetyläthylendiamin wirkt Phosgen auch auf Diacetylpropylendiamin ein:



Das Diacetylpropylendiamin gewann ich nach Hofmann [1] aus Propylendiamin und Essigsäureanhydrid. Auch hier verfährt man vorteilhafter und bequemer, wenn man das Rohprodukt direkt aus Aceton umkrystallisiert, da man nach Hofmann durch Fällen mit Äther aus der alkoholischen Lösung noch weniger gute Ausbeute erzielt, als beim Diacetyläthylendiamin, weil, wie ich feststellte, das Diacetylpropylendiamin in Äther etwas löslich war.

Ich erhielt prachtvolle Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1462 g Substanz ergaben
21,6 ccm feuchten Stickstoff bei 14,5° und
772 mm Barometerstand.

[1] Hofmann, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2337.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCOCH_3)_2$:
N = 17,67	17,72 %.

2 g trocknes Diacetylpropylendiamin wurden mit 15 ccm einer 20-prozentigen Phosgenlösung im Einschliessrohr 5 Stunden auf 100° erhitzt.

Das abgeschiedene rötliche, stark fluorescierende Öl wurde selbst im Vakuumexsiccator nach 2 Tagen nicht fest. Deshalb erhitzte ich dasselbe ungefähr 3 Stunden auf dem Wasserbade, wobei eine Gasentwicklung von Salzsäure und Acetylchlorid eintrat. Das Öl wurde aber nach dem Erhitzen nicht fest. Leicht löslich in Wasser, gab es mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumpikratlösung einen Niederschlag in Gestalt einer braunen Schmiere.

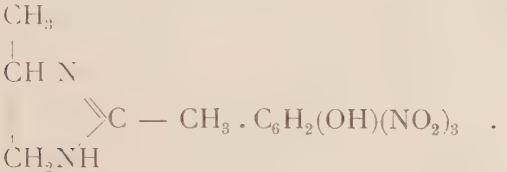
Diese löste sich in heissem Wasser; beim Erkalten schied sich ein fester, krystallinischer, gelber Körper wieder aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen die schönen, gelben Blättchen bei 142° zu einer gelben Flüssigkeit, nachdem sie einige Grade vorher bereits zusammengesintert waren.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1202 g Substanz lieferten
21,7 ccm feuchten Stickstoff, bei 13° und 759 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{11}H_{18}N_6O_7$:
N = 21,37	21,43 %.

Die Analyse stimmt auf das bisher noch unbekannte Pikrat des Propylenäthenyldiamins von der Formel :



Einwirkung von Benzoylchlorid und Orthonitrobenzoylchlorid auf Propylendiamin.

In das Molekül des Propylendiamins lässt sich nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion sehr leicht Benzoyl und auch o-Nitrobenzoyl einführen. Das Dibenzoylderivat ist bereits von Strache [1] beschrieben worden.

Ich kann dessen Angaben bestätigen mit dem Unterschiede, dass mein Benzoylderivat am Normalthermometer bei 190° schmilzt, während Strache 192-193° angiebt. Ausserdem erhielt ich den Körper aus einer Mischung von $^2/_3$ Aceton und $^1/_3$ Wasser in prachtvollen, weissen Nadeln, während Strache aus Benzol farblose « Krystallkörner » erhält. Eine Bestimmung des Stickstoffs in meinem Benzoylprodukt führte zu folgenden Zahlen :

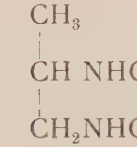
[1] Strache, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2336.

0,1410 g Substanz ergaben
12,8 ccm feuchten Stickstoff bei 24,5° und 755,7 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCOC_6H_5)_2$:
N = 10,15	9,93 % .

Zur Darstellung von

« *Di-o-nitrodibenzoylpropylendiamin* »,



verfährt man am besten folgendermassen :

Man löst 1 g Propylendiamin in circa 10 g Wasser und fügt tropfenweise 2 g frisch bereitetes o-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge abwechselnd unter tüchtigem Umschütteln hinzu.

Es fällt ein weisser, fester Körper aus, der mit Wasser ausgewaschen und aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird.

Man erhält schöne, zu Büscheln vereinte Nädelchen, welche sehr leicht in Aceton, leicht in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind.

Sie schmelzen bei 204°.

Stickstoff-Bestimmung :

0,1357 g Substanz ergaben
16,0 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 760,5 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCOC_6H_4NO_2)_2$:
N = 15,09	15,05 % .

Pikrat des Propylendiamins,

$$CH_3$$
$$CH\ NH_2 \,.\, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$$
$$CH_2NH_2 \,.\, C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \quad .$$

Lässt man eine kalt gesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösung auf Propylendiamin in wenig Alkohol einwirken, so erhält man sofort einen gelben Niederschlag, der schwer in Aceton, Essigester, Äthyl- und Amylalkohol, leicht in Eisessig und heissem Wasser löslich ist.

Aus concentrierter wässriger Lösung krystallisiert die Verbindung in federartigen Nadeln, aus verdünnter Lösung in langen, an beiden Seiten zugespitzten Prismen.

Die Krystalle beginnen bei 200° sich zu bräunen und schmelzen bei 239° unter Zersetzung.

Stickstoff-Bestimmung :

0,1577 g Substanz lieferten
29,4 ccm feuchten Stickstoff bei 23,5° und
762 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NH_2)_2[C_6H_2(OH)(NO_2)_3]_2$:
N = 21,13	21,05 % .

Einwirkung von Phenylcyanat auf Propylendiamin.

« *Diphenylpropylendiharnstoff* »,

$$CH_3$$
$$CH\ NHCONHC_6H_5$$
$$CH_2NHCONHC_6H_5 \quad .$$

0,7 g Propylendiamin wurden mit 2,2 g Phenylcyanat direkt zusammengebracht.

Unter starker Erwärmung bildet sich eine feste, weisse Masse, welche durch Waschen mit wenig Alkohol und viel Äther von anhaftendem Phenylcyanat befreit und aus einer mit wenig Wasser versetzten Eisessiglösung umkrystallisiert wurde.

Die schönen, weissen Nädelchen schmelzen bei 230°.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1216 g Substanz lieferten
18,8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
762 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NHCONHC_6H_5)_2$:
N = 17,97	17,94 %

Einwirkung von Para-Tolylcyanat auf Propylendiamin.

« *Di-p-tolylpropylendiharnstoff* »,

CH_3

$CH\ NHCONHC_6H_4CH_3$

$CH_2NHCONHC_6H_4CH_3$,

entsteht aus 0,5 g Propylendiamin und 1,8 g p-Tolylcyanat analog der vorigen Verbindung.

Der Schmelzpunkt des aus Eisessig umkrystallisierten weissen Körpers liegt bei 241°.

Stickstoff-Bestimmung :

0,1234 g Substanz ergaben
17,55 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und
756 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCONHC_6H_4CH_3)_2$:
N = 16,55	16,47 % .

Einwirkung von Phenylsenföl auf Propylendiamin.

« *Propylendiphenyldithioharnstoff* »,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ NHCSNHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHCSNHC_6H_5 \end{array} .$$

2 g Propylendiamin und 7,3 g Phenylsenföl, beides in Alkohol gelöst, reagieren unter heftiger Erwärmung. Nach zweistündigem Kochen der Lösung am Rückflusskühler wird der entstandene weisse Körper aus Eisessig umkrystallisiert.

Er schmilzt bei 178°.

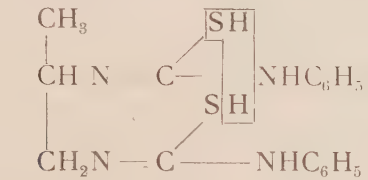
Stickstoff-Bestimmung:

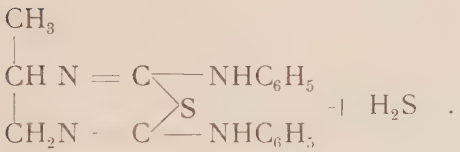
0,1340 g Substanz lieferten
18,3 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und
768 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$:
N = 16,42	16,27 % .

Ich erhitzte diesen Körper mit Salzsäure teils unter gewöhnlichem Druck, teils im Einschliessrohr, weil ich hoffte, durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff zu einer ähnlichen Verbindung zu gelangen, wie die von Jaffé aus Äthylendiamin und Thiophosgen erhaltene schwefelhaltige Base $C_6H_{10}N_4S$.

Die Abspaltung von Schwefelwasserstoff hätte sich aus der tautomeren Formel vollziehen können :

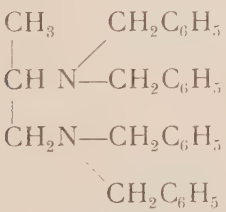




Die Reaktion verlief leider nicht in diesem Sinne. Es war nur Propylendiamin und Phenylsenföl entstanden, also die beiden Componenten, aus denen der Harnstoff sich gebildet hatte.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Propylendiamin.

« *Tetrabenzylpropylendiamin* »,



3 g Propylendiamin wurden mit 5,1 g Benzylchlorid in einem kleinen Kolben zusammengebracht.

Die Flüssigkeit erwärmte sich nur wenig und trübte sich allmählich, ohne dass selbst nach zwölfstündigem Stehen etwas Festes ausfiel wie beim Äthylendiamin.

Ich erhitzte deshalb noch 3 Stunden auf Asbest unter Luftkühlung.

Der Kolbeninhalt, welcher fest geworden war, wurde in einem Mörser zerkleinert und mit salzsäurehaltigem Wasser angerührt. Die Masse wurde abgesaugt, mit viel Äther ausgewaschen, in Wasser möglichst verteilt und mit Natronlauge zersetzt. Es entstand hierbei ein Körper, der in Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol aber sehr leicht löslich war. Aus verdünntem Alkohol erhält man namentlich beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

Der Körper hatte basischen Charakter und löste sich in Salzsäure leicht auf.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1208 g Substanz ergaben
7 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
757 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_6N_2(CH_2C_6H_5)_4$:
N = 6,60	6,45 %.

Es hat sich also hier nur das Tetrabenzylderivat, die tertiäre Base gebildet, ähnlich wie Herzfeld [1] es beim Äthylendiamin beobachtet hatte.

[1] Herzfeld, Inaug.-Diss., Basel 1896.

Das gesuchte Dibenzylderivat zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Pikrat des Tetrabenzylpropylendiamins,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH\ N(CH_2C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2N(CH_2C_6H_5)_2 \end{array} \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \quad .$$

0,3 g reines salzsaures Tetrabenzylpropylendiamin (dargestellt durch Einleiten von gasförmiger, trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base) werden in 10-prozentigem Alkohol heiss gelöst und mit 12,9 ccm $^1/_{10}$ Normalnatriumpikratlösung versetzt.

Das hierbei niederfallende Pikrat wird mit warmem Wasser gut ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus Eisessig in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 137° erhalten.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1537 g Substanz lieferten
14,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 757 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6N_2(CH_2C_6H_5)_4 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$:
N = 10,74	10,56 %.

Einwirkung von Orthonitrobenzylchlorid auf Propylendiamin.

Äthylendiamin bildet mit o-Nitrobenzylchlorid nach den Versuchen von Herzfeld [1] Tetranitrobenzyläthylendiamin von der Formel :

$$\begin{array}{l} CH_2N(CH_2C_6H_4NO_2)_2 \\ | \\ CH_2N(CH_2C_6H_4NO_2)_2 \end{array} .$$

Die gesuchte sekundäre Base, das Dinitrodibenzylderivat konnte er nicht finden.

Propylendiamin dagegen bildet nach meinen Versuchen mit o-Nitrobenzylchlorid vorwiegend die sekundäre Base, das

« *Dinitrodibenzylpropylendiamin* »,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ NHCH_2C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2NHCH_2C_6H_4NO_2 \end{array} .$$

3 g Propylendiamin und 9,2 g o-Nitrobenylchlorid wurden in circa 50 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und 14-16 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

[1] Herzfeld, Inaug.-Diss., Basel 1896.

Hierbei hatte sich salzsaures Propylendiamin abgeschieden.

Nach dem Eindampfen des ganzen Kolbeninhaltes auf dem Wasserbade und Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Salzsäure, blieb wenig unverändertes o-Nitrobenzylchlorid zurück.

Die bis auf die Hälfte ihres Volumens eingeengte salzsaure Lösung schied beim Erkalten ein Hydrochlorid in weissen Krystallen aus, welche bei 225-230° schmolzen. Die hieraus durch Natronlauge und Ausschütteln mit Äther isolierte Base bestand aus einem roten Öl, welches sich beim Destillieren unter heftigem Aufschäumen zersetzte. Zur Analyse wurde dieses Öl mit festem Kali in absolut ätherischer Lösung 24 Stunden getrocknet und dann 2 Tage im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1303 g Öl ergaben
18,6 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
759 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NHCH_2C_6H_4NO_2)_2$:
N = 16,30	16,27 %.

Der Körper wird bei längerem Verweilen im Exsiccator allmählich fest und schmilzt bei 51°. Die Verbindung umzukrystallisieren, gelang mir nicht, da sie in allen Lösungsmitteln ausser in Wasser leicht löslich ist.

Die tertiäre Base,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ N(CH_2C_6H_4NO_2)_2 \\ | \\ CH_2N(CH_2C_6H_4NO_2)_2 \end{array} ,$$

aufzufinden, habe ich mich vergebens bemüht.

Zur weiteren Charakterisierung der neuen Base beschreibe ich das :

Pikrat des Dinitrodibenzylpropylendiamins,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ NHCH_2C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2NHCH_2C_6H_4NO_2 \end{array} . 2\ C_6H_2(OH)(NO_2)_3 .$$

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Natriumpikratlösung einen gelben Niederschlag, der aus Eisessig in schönen Kryställchen vom Schmelzpunkt 185° erhalten wird.

Stickstoff-Bestimmung :

0,1541 g Substanz lieferten
23,6 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
764 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCH_2C_6H_4NO_2) + 2\ C_6H_3N_3O_7$:
N = 17,61	17,45 % .

Ein weiterer Beweis, dass die sekundäre Base vorlag, wurde bei der Einwirkung von Phenylcyanat gefunden ; es entsteht nämlich hierbei :

« *Dinitrodibenzyldiphenylpropylendiharnstoff* ».

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CO\,NH\,C_6H_5 \\ CH\,N{-}CH_2C_6H_4NO_2 \\ CH_2N{-}CH_2C_6H_4NO_2 \\ \qquad CO\,NH\,C_6H_5 \quad . \end{array}$$

Phenylcyanat wirkt auf reines Dinitrodibenzylpropylendiamin unter heftigster Erwärmung ein.

Am besten vermischt man 0,5 g Base mit 0,34 g Phenylcyanat (beides in Benzollösung).

Nach kurzer Zeit fallen schöne, weisse Nädelchen nieder, welche, aus heissem Benzol umkrystallisiert, bei 191° schmelzen.

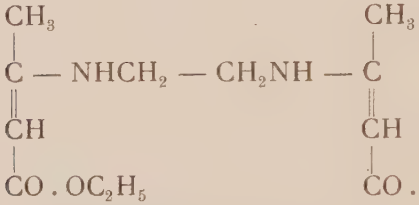
Stickstoff-Bestimmung :

0,1546 g Substanz ergaben
19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
754,5 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6N_2(CH_2C_6H_4NO_2)_2$:
N = 14,54	$(CONHC_6N_5)_2$ 14,43 %.

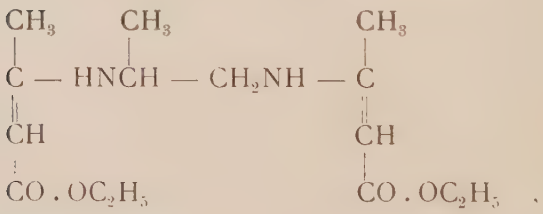
Einwirkung von Acetessigester auf Propylendiamin.

Bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Acetessigester entsteht [1] Äthylen-β-diamido-dicrotonsäureäthylester :



Die entsprechende Propylenverbindung :

« *Propylen-β-diamido-dicrotonsaureäthylester* »,



bildet sich ebenfalls sehr leicht ; sie ist aber wegen ihrer geringen Neigung zur Krystallisation viel schwerer in reinem Zustande zu gewinnen.

Ich verfuhr wie folgt :

2 g wasserfreies Propylendiamin wurden in einem

[1] Herzfeld, Inaug.-Diss., Basel 1896.

Kölbchen mit 7,7 g getrocknetem Acetessigester zusammengegossen und unter Calciumchloridverschluss stehen gelassen.

Nach kurzer Zeit erwärmte und trübte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedene Wassertröpfchen. Feste Krystalle, wie beim Äthylendiamin, schieden sich jedoch selbst nach 1 ½ stündigem Kochen unter Calciumchloridverschluss am Rückflusskühler nicht aus.

Deshalb wurde der Kolbeninhalt mit Äther ausgeschüttelt ; das beim Abdunsten des Äthers zurückgebliebene Öl wurde vermittelst verdünnter Natronlauge von nicht angegriffenem Acetessigester befreit, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt und zwei Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es resultierte ein klares, gelbes Öl.

Analyse :

I. 0,2465 g Öl lieferten
0,5493 g Kohlendioxyd und
0,1995 g Wasser.

II. 0,1213 g Öl ergaben
10,1 ccm feuchten Stickstoff bei 15,5° und
762 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCH_3C.CHCOOC_2H_5)_2$:
C = 60,77	60,40 %
H = 8,99	8,73 %
N = 9,78	9,39 %.

Die Verbindung hat basischen Charakter und löst sich leicht in Salzsäure auf, wird aber im Gegensatz zum analogen Äthylendiaminkörper nicht durch Natronlauge gefällt, ebensowenig durch Ammoniak und Soda.

Alle Versuche, den Körper zur Krystallisation zu bringen, scheiterten; endlich, nach wochenlangem Stehen in einem verschlossenen Präparatengläschen fing er an, allmählich fest zu werden.

In diesem Zustande schmilzt er bei 46°, lässt sich jedoch wegen seiner grossen Löslichkeit nicht umkrystallisieren. (Die analoge Äthylenverbindung ist sehr krystallisationsfähig und schmilzt bei 125°.)

Die leichte Zersetzlichkeit haben beide Ester gemeinsam. Beim Destillieren spaltet sich der vorliegende unter Abgabe von Acetessigester in Propylendiamin und eine nicht definierbare dunkle Flüssigkeit.

Schon Pikrinsäure vermag diese Spaltung in der Kälte zu bewirken. Vermischt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert, sich als pikrinsaures Propylendiamin erweist [1]. (Erkannt an seiner Krystallform und an seinem Schmelzpunkt 239°.)

Auch Phosgen in Toluollösung spaltet den Ester sofort unter Abscheidung von salzsaurem Propylendiamin.

[1] Siehe Seite 53.

Versuche zur Gewinnung von Propylensenföl.

Den bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Äthylendiamin erhaltenen Chloroformrückstand hat Herzfeld[1] näher untersucht und dabei das Vorhandensein von Äthylensenföl durch den mit Anilin hergestellten Äthylendiphenyldithioharnstoff nachgewiesen, da er das Senföl in reinem Zustande zu isolieren nicht vermochte. Meine Versuche, das entsprechende Propylensenföl in analysenfähigem Zustande zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl.

Der Chloroformrückstand, welcher namentlich beim Erhitzen ausgesprochen nach Senföl riecht, zersetzt sich beim Destillieren unter Aufschäumen, wobei man deutlich Isonitrilgeruch wahrnehmen kann.

Ich digerierte ihn deshalb mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, um vorhandene, basische Verbindungen zu entfernen. Hierbei löste sich bis auf einen geringen Rest alles auf. Letzteren löste ich in Benzol und fügte etwa 0,5 g (12 Tropfen) Anilin, das in Benzol gelöst war, hinzu, um ein Additionsprodukt des vermeintlichen Senföls mit Anilin zu erhalten.

Nach längerem Kochen fielen weisse Nadeln nieder, die ungereinigt bei 150° schmolzen (Propylendiphenyldithioharnstoff schmilzt bei 178°), deren Menge aber leider zur Analyse nicht hinreichte.

[1] Herzfeld, Inaug.-Diss. Basel 1896.

Wegen der grossen Abweichungen, die Propylendiamins im Vergleich zum Äthylendiamin im Verhalten gegen die verschiedensten Reagentien, zeigt, vermutete ich, dass dasselbe während der Einwirkung eine Umlagerung in Trimethylendiamin erlitten haben könnte.

Um mich darüber zu vergewissern, stellte ich das Pikrat und Harnstoffderivat des Trimethylendiamins dar, analog den auf Seite 53-54 beschriebenen Propylenderivaten.

Pikrat des Trimethylendiamins,

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \,.\, C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \,.\, C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \end{array} .$$

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Trimethylendiamins erhält man mit überschüssiger Natriumpikratlösung einen gelben Niederschlag, der aus Wasser in schönen, glänzenden Blättchen krystallisiert.

Diese fangen bei 245° sich zu bräunen an und schmelzen bei 248° unter Schwärzung und Zersetzung.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1439 g Substanz lieferten
25,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und
769,5 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_{10}N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$:
N = 20,98	21,05 %

Einwirkung von Phenylcyanat auf Trimethylendiamin.

« *Diphenyltrimethylendiharnstoff* »,

$$CH_2NHCONHC_6H_5$$
$$CH_2$$
$$CH_2NHCONHC_6H_5 \quad .$$

Vorliegende Verbindung wird am zweckmässigsten erhalten durch Vermischen von 2,2 g Phenylcyanat in Chloroform mit einer Chloroformlösung von 0,7 g Trimethylendiamin.

Der abgeschiedene feste, weisse Körper wurde abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 220°.

Stickstoff-Bestimmung:

0,1500 g Substanz ergaben
23,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 761 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_6(NHCONHC_6H_5)_2$:
N = 17,96	17,94 %

Aus dem Vergleich der Schmelzpunkte und der Eigenschaften dieser Trimethylenderivate mit denen

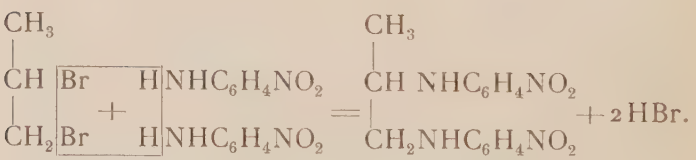
der früher beschriebenen [1] Verbindungen aus Propylendiamin geht unzweifelhaft hervor, dass diese Verbindungen nicht identisch sind, also die vermutete Umlagerung nicht stattgefunden hatte.

Rückblick.

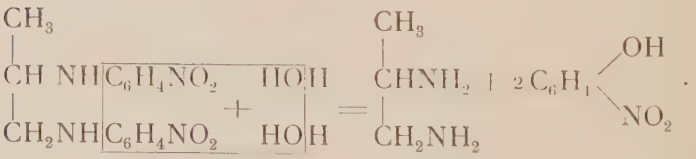
Als die wesentlichsten Ergebnisse sind aus vorliegender Arbeit wohl die folgenden herauszugreifen:

Die aliphatischen Diamine können nach einer noch nicht bekannten Methode aus den Alkylenverbindungen paranitrierter Aniline und Toluidine durch Hydrolyse gewonnen werden, wie es folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

I.



II.



[1] Siehe Seite 53 und 54.

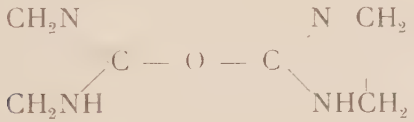
Bei der Hydrolyse liefern die Alkylenverbindungen der paranitrierten Toluidine relativ bessere Ausbeuten als die der Aniline.

Die Alkylenverbindungen der orthonitrierten Aniline und Toluidine bilden sich in so geringen Mengen, dass von einer Verseifung abgesehen wurde.

Die Gewinnung von aliphatischen Diaminen aus alkoholischem Ammoniak und dibromierten Kohlenwasserstoffen geht am schnellsten und in bester Ausbeute beim Äthylenbromid, sonst aber bei denjenigen Dibromiden vor sich, welche die Bromatome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen haben z. B. beim Trimethylenbromid. Am schlechtesten geht die Reaktion bei den Dibromiden, in welchen neben Brom noch Methylgruppen an demselben Kohlenstoffatom haften, z. B. beim Pseudobutylenbromid.

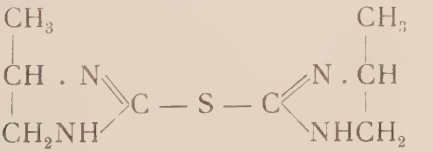
Äthylen- und Propylendiamin geben mit Phosgen die entsprechenden Carbamide.

Der gesuchte Körper von der Formel :



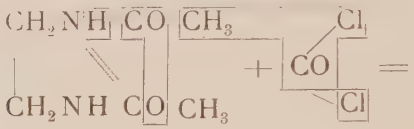
wird nicht erhalten.

Thiophosgen bildet mit Propylendiamin die analoge schwefelhaltige Base wie mit Äthylendiamin :



Das Entstehen von Propylensenföl konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Diacetyläthylendiamin und Diacetylpropylendiamin bilden mit Phosgen keine Imidchloride, sondern es entstehen unter Abspaltung von Acetylchlorid Anhydrobasen nach folgender Gleichung :



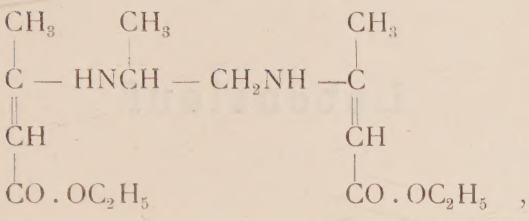
$$\begin{array}{l} CH_2N \\ | \quad \diagdown \\ | \quad\quad C - CH_3 \\ CH_2NH \end{array} . HCl + CH_3COCl + CO_2 \quad .$$

Propylendiamin giebt ebenso wie Äthylendiamin mit Benzylchlorid nur das Tetrabenzylsubstitutionsprodukt.

Dagegen liefert Orthonitrobenzylchlorid mit Propylendiamin Dinitrodibenzylpropylendiamin, während Äthylendiamin nur das Tetranitrosubstitutionsprodukt bildet.

Letzteres wurde beim Propylendiamin nicht gefunden.

Acetessigester bildet mit Propylendiamin einen wachsartigen Propylen-β-diamidodicrotonsäureäthyester :



der äusserst leicht in seine Componenten zerfällt.

Trimethylendiamin giebt mit Pikrinsäure und Phenylcyanat ein gut krystallisierendes Pikrat resp. Harnstoffderivat.

Das Arbeiten mit Propylendiamin ist sehr beschwerlich, weil erstens seine Darstellung recht mühsam ist, zweitens seine Derivate nur äusserst schwache Krystallisationsfähigkeit zeigen.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorstehender Arbeit, Hermann Keil, wurde geboren am 25. September 1868 in Leopoldshall (Anhalt) als Sohn des verstorbenen Fabrikinspektors Julius Keil und seiner ebenfalls verstorbenen Ehefrau Emma geb. Becker. Er gehört der evangelischen Konfession an. Seine Schulbildung genoss er im Gymnasium zu Wernigerode. Von Ostern 1887 bis zum Oktober 1889 studierte er an der Universität Berlin und zwar vornehmlich Chemie, und er besuchte die Laboratorien der Geheimräte von Hofmann und Liebreich. Von Ostern 1890 bis Oktober 1893 studierte er dann weiter in Rostock und arbeitete in dem Laboratorium des Herrn Professor Michaelis. Im Winter 1893 trat er in die Praxis über und verblieb in derselben bis zum März 1896. Dann wandte er sich wieder nach Berlin und arbeitete behufs Anfertigung dieser Dissertation vom April 1896 bis zum Mai 1897 in dem Laboratorium des Herrn Dr. Kühn. Im Wintersemester bezog er dann die Universität Freiburg (Schweiz) und bestand daselbst am 15. Februar 1898 die mündliche Doktorprüfung.

Er besuchte die Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren Professoren:

Bistrzycki, Falkenberg, Gabriel, A. W. von Hofmann, von Kowalski, Matthiessen, Michaelis, Karl Mueller, Liebreich, Pinner, Töhl, Westermaier und Will.

Er spricht denselben an dieser Stelle seinen ehrerbietigsten Dank aus.